

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

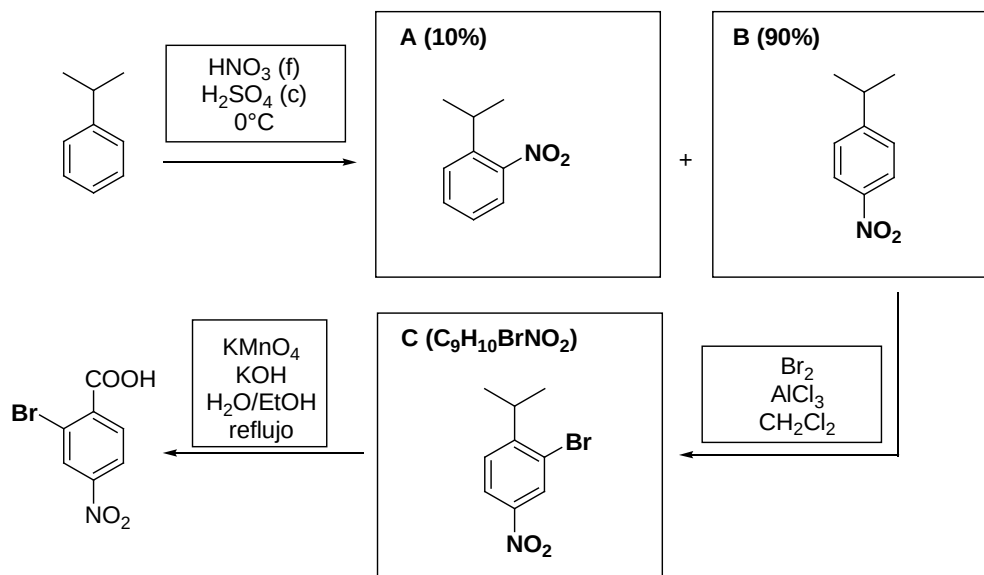
17 DE SEPTIEMBRE DE 2018

CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3 – RESPUESTAS

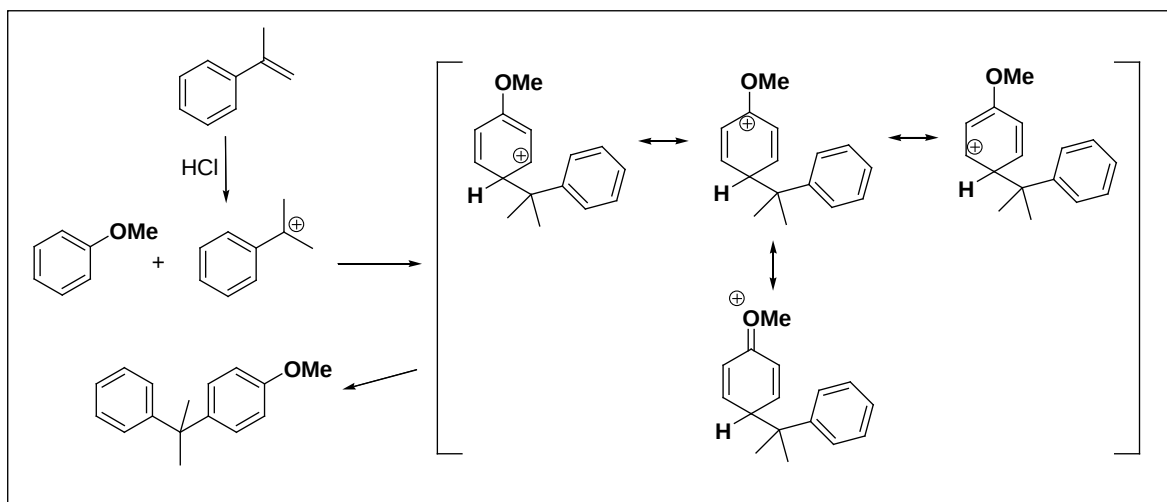
Se ruega al Jurado no aplicar el criterio de penalización múltiple en los casos donde el resultado de un ítem dependa del resultado de uno o más ítems anteriores del mismo problema y se produjeran arrastres de error consistentes por parte de los alumnos.

Ejercicio 1. (Puntaje total: 31 Puntos)

(a) **Puntaje Parcial del Ítem: 9 Puntos.** Los reactivos y las estructuras se indican en el esquema. Por cada reactivo correcto el puntaje es **1 Punto**; por cada estructura correcta el puntaje es **2 Puntos**.

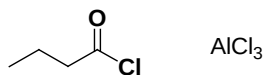


(b) **(Puntaje Parcial del Ítem: 10 Puntos)** El mecanismo de la reacción involucrado y las estructuras de resonancia se muestran a continuación. Por la formación del electrófilo, asignar **2 Puntos**; por cada estructura de resonancia correcta asignar **2 Puntos**.

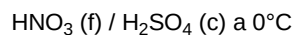


(c) **(Puntaje Parcial del Ítem: 12 Puntos).** (i) Los reactivos se indican a continuación. Asignar **2 Puntos** por cada reactivo correcto.

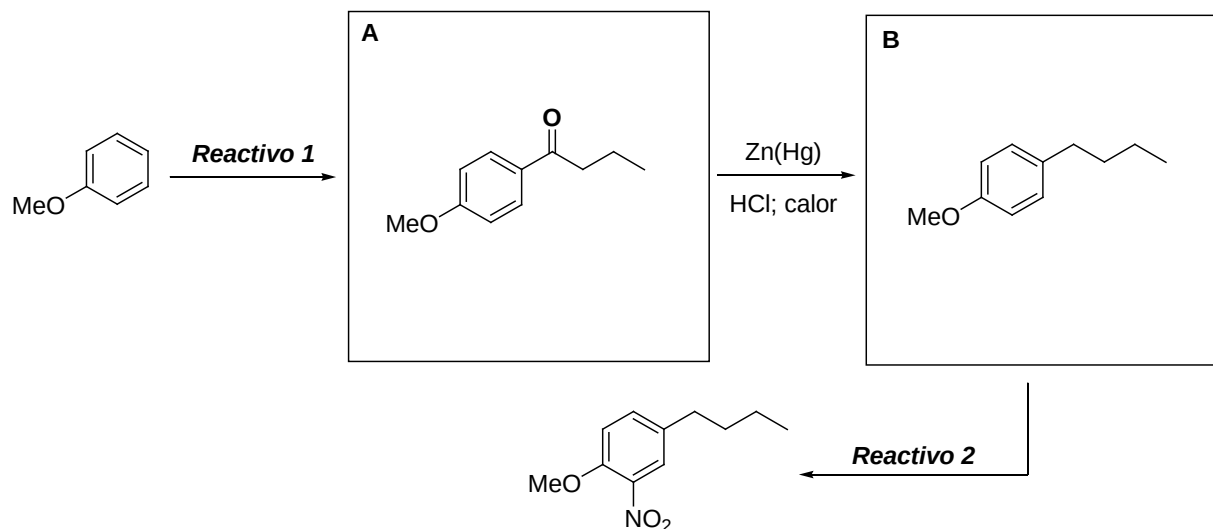
Reactivo 1



Reactivo 2



Las estructuras de los compuestos **A** y **B** se indican en el esquema. Por cada estructura correcta asignar **4 Puntos**.



Ejercicio 2. (Puntaje total: 25 Puntos).

(a) Puntaje total: 10 Puntos. Las respuestas se indican a continuación. Por cada respuesta correcta, asignar **2 Puntos**.

(i) El compuesto **B** es aromático por que es plano y verifica la regla de Hückel.

I

(ii) El compuesto **C** es aromático pues es plano, verifica la regla de Hückel y los dobles enlaces están conjugados.

C

(iii) Los compuestos **A** y **D** son aromáticos por que no importa la naturaleza de la carga.

I

(iv) Solamente el compuesto **A** es aromático pues es el único que es plano y verifica la regla de Hückel.

I

(v) Los compuesto **A** y **C** son aromáticos pues ambos compuestos son planos y verifican la regla de Hückel.

C

(b) (i) Puntaje total: 2 Puntos. La respuesta correcta se indica a continuación. Asignar **2 Puntos**.

(1) Presenta un centro estereogénico.

☐

(2) Presenta cinco centros estereogénicos.

☐

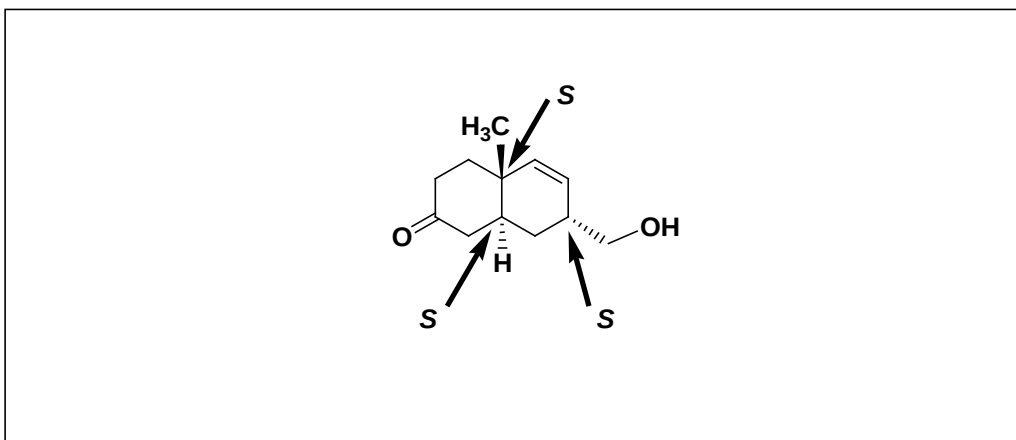
(3) Presenta tres centros estereogénicos.

X

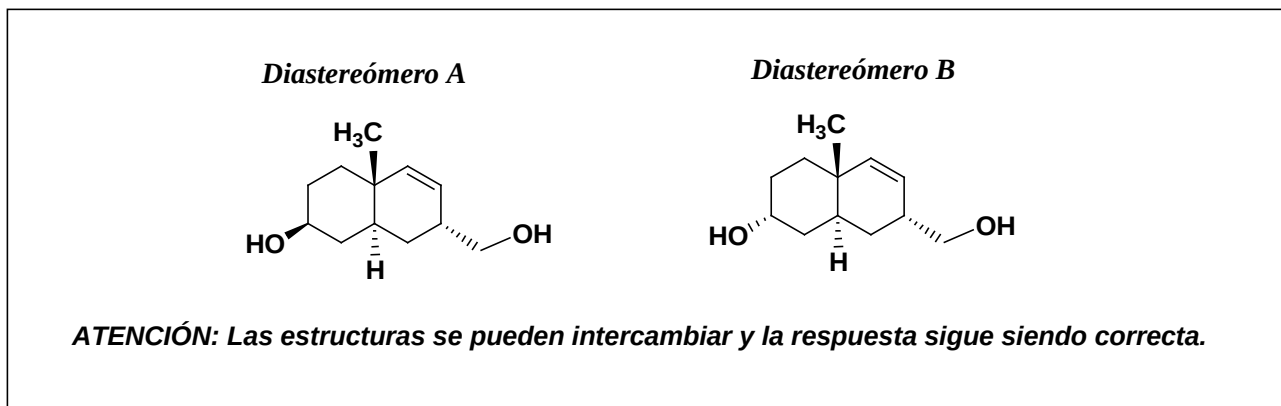
(4) No presenta ningún centro estereogénico.

☐

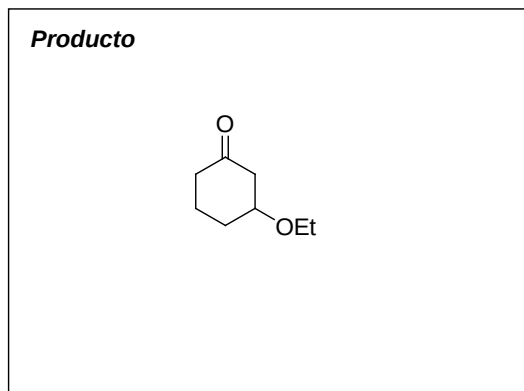
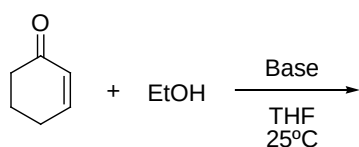
(ii) **Puntaje total: 3 Puntos.** En el recuadro se indican las configuraciones absolutas de todos los centros estereogénicos. Asignar **1 Punto** por cada correcta asignación de la configuración absoluta.



(iii) **Puntaje total: 6 Puntos.** Los diastereómeros se indican en el recuadro. Asignar **3 Puntos** por cada diastereómero correcto.



(c) **Puntaje total: 4 Puntos.** La estructura del producto se indica en el correspondiente recuadro. Asignar **4 Puntos** a la estructura correcta.



Ejercicio 3. Puntaje total: 44 Puntos.

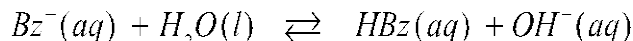
Parte A

(a) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos totales

Primero calculemos la concentración molar de NaBz en la solución:

$$[NaBz]_{total} = \frac{m_{NaBz} \times 1000 \text{ mL}}{M_{r,NaBz} \times 250 \text{ mL} \times L} = \frac{16 \text{ g} \times 1000 \text{ mL} \times \text{mol}}{144,1053 \text{ g} \times 250 \text{ mL} \times L} = 0,444 \text{ M}$$

Como la única especie con comportamiento ácido-base en solución es el Bz^- , entonces el pH estará dado por la siguiente reacción de hidrólisis:



Con una constante de equilibrio, $K_b = K_w / K_a = 1 \times 10^{-14} / 6,46 \times 10^{-5} = 1,55 \times 10^{-10}$. Dado que el Bz^- es una base muy débil, y se encuentra bastante concentrada en la solución (y se cumple que $K_b \times 1000$ es mucho menor que $[NaBz]_{total}$) entonces su hidrólisis será despreciable. Esto significa que $[HBz]_{equilibrio}$ es mucho menor que $[Bz^-]_{equilibrio}$, entonces la concentración de OH^- se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [NaBz]_{total}} = \sqrt{1,55 \times 10^{-10} \times 0,444} = 8,3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

(Donde $[OH^-] = [HBz]$ es efectivamente despreciable frente a $[NaBz]_{total}$)

Entonces, se obtiene que **pH = 8,92**.

(Aclaración: asignar la totalidad del puntaje del ítem si el estudiante obtuvo el valor correcto de pH a partir de la resolución de la expresión cuadrática que resulta de no despreciar $[HBz]$ frente a $[Bz^-]$).

(b) Puntaje parcial del ítem: 2 puntos totales

Como se tiene una solución reguladora de pH = 5,00 basada en HBz y Bz^- , entonces:

$$pH = pK_{a,HBz} + \log \left(\frac{[Bz^-]}{[HBz]} \right)$$

$$5,00 = 4,19 + \log \left(\frac{[Bz^-]}{[HBz]} \right)$$

Despejando, se obtiene que **$[Bz^-] / [HBz] = 6,46$** .

(c) Puntaje parcial del ítem: 13 puntos totales (ver distribución de puntajes por subitem)

i- Puntaje parcial del subitem: 3 puntos

Se desea que la solución reguladora tenga pH = 5,00 y $\beta = 0,056 \text{ M}$. Entonces, a partir de la expresión del poder regulador β se puede obtener directamente $[buffer]_{total}$, conociendo que $\beta = 0,056 \text{ M}$, $[H^+] = 10^{-5} \text{ M}$, $[OH^-] = 10^{-9} \text{ M}$ y que $K_a = 1,55 \times 10^{-10}$.

$$\beta = 2,303 \left([H^+] + [OH^-] + \frac{K_a [H^+] [buffer]_{total}}{(K_a + [H^+])^2} \right)$$

$$0,056 \text{ M} = 2,303 \left(\frac{6,46 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-5} \times [buffer]_{total}}{(6,46 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5})^2} \right)$$

(donde en la expresión anterior se despreciaron $[H^+]$ y $[OH^-]$ en la suma dentro del paréntesis, pues sus valores son efectivamente despreciables frente al término que contiene K_a , $[H^+]$ y $[buffer]_{total}$).

Despejando se obtiene que **$[buffer]_{total} = 0,209 \text{ M}$** .

ii- Puntaje parcial del subitem: 4 puntos (2 puntos para cada concentración)

Del ítem anterior se conoce que $[buffer]_{total} = 0,209 \text{ M}$.

Además, también se sabe que a $\text{pH} = 5,00$ se cumple que $[Bz^-] / [HBz] = 6,46$. Por lo tanto: $[Bz^-] = 6,46 \times [HBz]$.

Entonces:

$$[buffer]_{total} = [HBz] + [Bz^-] = 0,209 \text{ M} = [HBz] + 6,46 \times [HBz] = 7,46 \times [HBz]$$

Despejando, se obtiene que $[HBz] = 0,028 \text{ M}$. Y como $[HBz] + [Bz^-] = 0,209 \text{ M}$, entonces $[Bz^-] = 0,181 \text{ M}$.

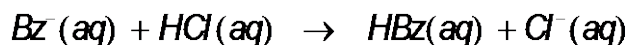
iii- Puntaje parcial del subitem: 6 puntos (3 puntos para cada volumen)

La única fuente de HBz y de Bz⁻ en la solución *buffer* de $\text{pH} = 5,00$ viene dada por la solución de NaBz de concentración total 0,500 M. Entonces, para conocer el volumen de NaBz 0,500 M que hay que agregar para preparar los 250,0 mL de la solución reguladora de $\text{pH} = 5,00$ y $\beta = 0,056 \text{ M}$ basta con plantear la dilución efectuada:

$$[buffer]_{total} = \frac{[NaBz]_{inicial} \times V_{NaBz}}{V_{buffer}} = \frac{0,500 \text{ M} \times V_{NaBz}}{250 \text{ mL}} = 0,209 \text{ M}$$

Despejando, se obtiene que $V_{NaBz} = 104,5 \text{ mL}$.

Luego, el HBz aparece en solución gracias al agregado de HCl, a partir de la siguiente reacción:



Por lo tanto, se cumple que $[HCl]_{agregado} = [HBz] = 0,028 \text{ M}$. De nuevo, planteando la dilución efectuada:

$$[HCl]_{agregado} = [HBz] = \frac{[HCl]_{inicial} \times V_{HCl}}{V_{buffer}} = \frac{1,0 \text{ M} \times V_{HCl}}{250 \text{ mL}} = 0,028 \text{ M}$$

Despejando, se obtiene que $V_{HCl} = 7 \text{ mL}$.

(d) Puntaje parcial del ítem: 5 puntos totales (1 punto por el $\text{pH}_{inicial}$, 3 puntos por el pH_{final} y 1 punto por el ΔpH)

Se desea calcular el ΔpH luego del agregado de 5×10^{-3} moles de NaOH a 50,0 mL de una solución 0,350 M en HBz y 0,250 M en NaBz. Para calcular el ΔpH es necesario conocer tanto el $\text{pH}_{inicial}$ como el pH_{final} de la solución.

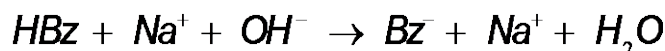
Para calcular $\text{pH}_{inicial}$ ya tenemos todos los datos, así que sale planteando la ecuación de Henderson:

$$\text{pH}_{inicial} = \text{p}K_{aHBz} + \log\left(\frac{[Bz^-]}{[HBz]}\right) = 4,19 + \log\left(\frac{0,250 \text{ M}}{0,350 \text{ M}}\right) = 4,04$$

Ahora debemos calcular el pH final luego de ese agregado de NaOH. Si se agregan 5×10^{-3} moles de NaOH sólido, entonces la concentración de NaOH agregada a los 50,00 mL de la solución reguladora será:

$$[NaOH]_{agregada} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 1000 \text{ mL}}{50 \text{ mL} \times L} = 0,100 \text{ M}$$

Luego, al agregar NaOH ocurrirá la siguiente reacción:



Entonces, las nuevas concentraciones de HBz y de Bz⁻ en el equilibrio serán:

$$[HBz]_{final} = 0,350 \text{ M} - [NaOH]_{agregada} = 0,350 \text{ M} - 0,100 \text{ M} = 0,250 \text{ M}$$

$$[Bz^-]_{final} = 0,250 \text{ M} + [NaOH]_{agregada} = 0,250 \text{ M} + 0,100 \text{ M} = 0,350 \text{ M}$$

Como puede verse, a pesar del agregado de NaOH se sigue teniendo una solución reguladora basada en HBz y Bz⁻.

Reemplazando en la ecuación de Henderson, es posible hallar el pH final de la solución:

$$pH_{final} = pK_{aHBz} + \log \left(\frac{[Bz^-]}{[HBz]} \right) = 4,19 + \log \left(\frac{0,350}{0,250} \right) = 4,34$$

De esta manera, $\Delta pH = + 0,3$.

(e) Puntaje parcial del ítem: 6 puntos totales

Si se agrega NaOH entonces el pH aumentará, dando como pH_{máximo} (para que el poder regulador β de la solución sea aceptable) será $pK_a + 1 = 5,19$. Este pH fija la relación $[Bz^-] / [HBz]$ que deberá tener la solución, como máximo, a partir de la ecuación de Henderson:

$$pH_{máximo} = 5,19 = pK_{aHBz} + \log \left(\frac{[Bz^-]}{[HBz]} \right) = 4,19 + \log \left(\frac{[Bz^-]}{[HBz]} \right)$$

Despejando se obtiene que $[Bz^-] / [HBz] = 10$. Entonces $[Bz^-] = 10 \times [HBz]$.

Luego, las concentraciones de Bz⁻ y de HBz en dicha solución estarán dadas por las siguientes expresiones:

$$[HBz]_{final} = 0,350 \text{ M} - [NaOH]_{agregada} = 0,350 \text{ M} - \frac{n_{NaOH}}{1 \text{ L}}$$

$$[Bz^-]_{final} = 0,250 \text{ M} + [NaOH]_{agregada} = 0,250 \text{ M} + \frac{n_{NaOH}}{1 \text{ L}}$$

Además, se conoce que $[buffer]_{total} = [HBz] + [Bz^-] = 0,350 \text{ M} + 0,250 \text{ M} = 0,600 \text{ M} = [HBz] + 10 [HBz] = 11 [HBz]$.

Despejando, se obtiene que $[HBz] = 0,0545 \text{ M}$.

Entonces, reemplazando por ejemplo en la expresión para $[HBz]_{final}$:

$$[HBz]_{final} = 0,350 \text{ M} - \frac{n_{NaOH}}{1 \text{ L}} = 0,0545 \text{ M}$$

Se obtiene que $n_{NaOH} = 0,2955 \text{ moles}$.

(f) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos totales (1,5 puntos por cada respuesta correcta. Restar 0,5 puntos si el estudiante marca con una X alguna de las opciones incorrectas)

i- Para una dada concentración de $[buffer]_{total}$, el máximo poder regulador β se obtiene cuando $pH = pK_a$.

X

ii- El poder regulador β de una solución donde se cumple que $[HBz] = 0,5 \times [NaBz]$ es siempre el mismo, independientemente de cual sea $[buffer]_{total}$.

iii- En la titulación ácido-base de una solución de $[HBz] = 0,500 \text{ M}$ con NaOH de idéntica concentración, se obtiene una buena solución reguladora cuando el volumen de NaOH

X

agregado es la mitad del volumen de la solución de HBz.

iv- Si se parte de una solución de $[\text{NaBz}] = 0,500 \text{ M}$ y se la lleva a $\text{pH} = 7,00$ mediante el agregado de HCl , se obtiene una solución con un buen poder regulador β .

Parte B

(a) Puntaje parcial del ítem: 2 puntos totales

Para poder decir cuál es la sal que precipita primero (Si BaSO_4 o PbSO_4) se puede calcular, por ejemplo, la concentración de sulfato mínima que deberá tener la solución para que comience a precipitar cada sal, es decir la concentración de sulfato para $[\text{Ba}^{2+}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ y para $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$. Entonces:

$$K_{ps \text{ BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10} = 10^{-5} \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_{ps \text{ PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-7} = 0,1 \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

Despejando, en cada caso, se obtiene que $[\text{SO}_4^{2-}]$ mínima para que empiece a precipitar BaSO_4 es $1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$ y que $[\text{SO}_4^{2-}]$ mínima para que empiece a precipitar PbSO_4 es $6,3 \times 10^{-6} \text{ M}$. De esta manera, como se necesita una menor concentración de sulfato para que comience a precipitar PbSO_4 , se deduce que **precipitará primero PbSO_4** .

(b) Puntaje parcial del ítem: 4 puntos totales (1 punto por la concentración de SO_4^{2-} y 3 puntos por la de Ba^{2+})

Si precipitó el 10% del Pb^{2+} , entonces la concentración de Pb^{2+} en solución será el 90% de la concentración total de Pb^{2+} , es decir, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,09 \text{ M}$. Luego, como hay precipitado de PbSO_4 , entonces se cumple su expresión de K_{ps} y de allí es posible obtener $[\text{SO}_4^{2-}]$:

$$K_{ps \text{ PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-7} = 0,09 \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

Despejando se obtiene que $[\text{SO}_4^{2-}] = 7 \times 10^{-6} \text{ M}$. Como puede verse, esta concentración de sulfato es MENOR que la concentración mínima de sulfato que se necesita en solución para que comience a precipitar BaSO_4 ($1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$). Entonces, cuando precipitó el 10% del Pb^{2+} no precipitó nada de BaSO_4 , por lo que la concentración de Ba^{2+} en solución será la que tiene inicialmente la solución.

Entonces, $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{Inicial}} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$.

(c) Puntaje parcial del ítem: 6 puntos totales (3 puntos por cada concentración)

Para comenzar, conviene plantear los balances de masa del sistema:

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0,2 \text{ M} = [\text{SO}_4^{2-}] + \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{BaSO}_4(\text{s})$$

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{total}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M} = [\text{Ba}^{2+}] + \text{BaSO}_4(\text{s})$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{total}} = 0,1 \text{ M} = [\text{Pb}^{2+}] + \text{PbSO}_4(\text{s})$$

Dado que la concentración de sulfato total alcanza para precipitar por completo a ambas sales y que, además, ambas son muy insolubles, se puede suponer que las concentraciones de Pb^{2+} y de Ba^{2+} en solución serán despreciables frente a sus respectivos precipitados. De esta manera $\text{BaSO}_4(\text{s}) = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $\text{PbSO}_4(\text{s}) = 0,1 \text{ M}$. Reemplazando en el balance de masa para el $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ se obtiene que $[\text{SO}_4^{2-}]$ en solución es $0,1$

M. Como ambas sales están precipitadas entonces valen las expresiones de K_{ps} para ambas. De plantear cada una, es posible conocer la concentración de cada catión en solución:

$$K_{ps \text{ BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}] \times 0,1$$

$$K_{ps \text{ PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-7} = [\text{Pb}^{2+}] \times 0,1$$

Despejando, se obtiene que $[\text{Ba}^{2+}] = 1,1 \times 10^{-9} \text{ M}$ y que $[\text{Pb}^{2+}] = 6,3 \times 10^{-6} \text{ M}$.